

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



549849

(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 14 日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/088427 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03F 7/038, C08F 220/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004080

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-092767 2003 年 3 月 28 日 (28.03.2003) JP  
特願2004-051608 2004 年 2 月 26 日 (26.02.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩下 淳 (IWASHITA, Jyun) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 立川 俊和 (TACHIKAWA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 6 号 東京倶楽部ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

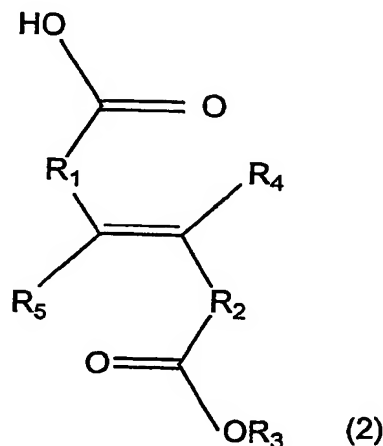
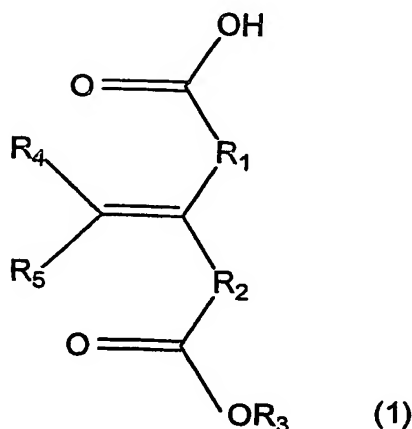
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NEGATIVE RESIST COMPOSITION AND PROCESS FOR FORMATION OF RESIST PATTERNS

(54) 発明の名称: ネガ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法



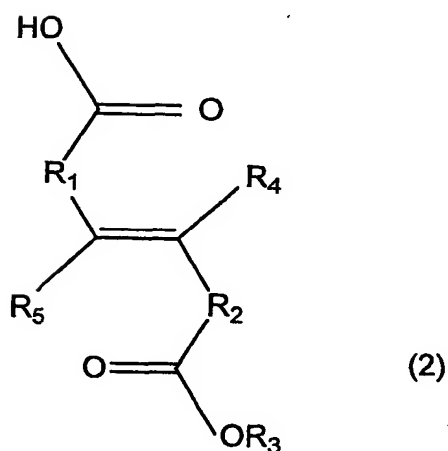
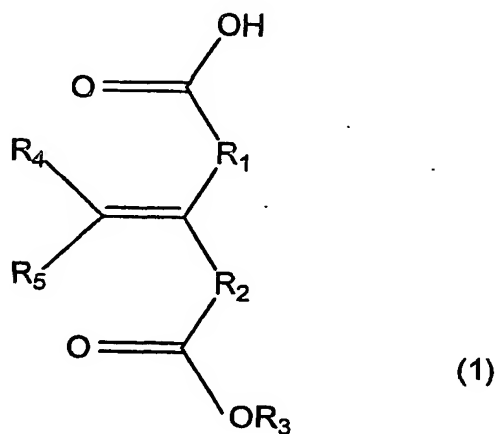
(57) Abstract: A negative resist composition containing a polymer comprising as a monomer component one member selected from among dicarboxylic monoesters represented by the general formulae (1) and (2); and a process for formation of resist patterns by using the same: (1) (2) [wherein R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each an alkyl chain of 0 to 5 carbon atoms; and a process for formation of resist patterns by using the same: (1) (2) [wherein R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each an alkyl chain of 0 to 5 carbon atoms; R<sub>3</sub> is a substituent having at least two alicyclic structures; and R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> are each hydrogen or alkyl of 1 to 8 carbon atoms]. By virtue of the polymer, the composition can form a resist pattern having improved resistances to dry etching and electron beam from a scanning electron microscope (SEM), while the solubility in an alkaline developing solution is maintained.

[続葉有]



(57) 要約:

下記一般式 (1) および (2) :



(式中、 $R_1$ および $R_2$ は炭素数0～5のアルキル鎖を表し、 $R_3$ は少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基を表し、 $R_4$ および $R_5$ は水素原子、または炭素数1～8のアルキル基を表す。)で表されるジカルボン酸モノエステル化合物のいずれか一種をモノマー成分として有する重合体を含むネガ型レジスト組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法。当該重合体を含有することにより、ドライエッチング耐性および走査型電子顕微鏡 (SEM) による電子線への耐性が向上するとともにアルカリ現像液に対する溶解性が維持される。

## 明 細 書

## ネガ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法

## 5 技術分野

本発明は、主にフォトリソレジスト膜材料に用いて好適なネガ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法に関するものであり、さらに詳しくはアルカリ現像液に対する溶解性を維持しつつ、耐ドライエッチング性および走査型電子顕微鏡の走査電子線に対する耐性を向上させたネガ型レジスト組成物およびレジスト

10 パターン形成方法に関する。

## 背景技術

従来、ネガ型レジストとしては、酸発生剤とノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレンなどのアルカリ可溶性樹脂とメラミン樹脂や尿素樹脂などのアミノ樹脂との組合せを、露光部がアルカリ不溶性となるための基本成分として含む化学増幅型のネガ型レジストが知られている（例えば、特許文献1（特公平8-3635号公報）など）。このようなネガ型レジストは、光の照射を受けてレジスト膜の露光部分に発生した酸の作用により、露光部分のアルカリ可溶性樹脂とアミノ樹脂が架橋反応を起こし、露光部分をアルカリ不溶性に変化させ、レジスト膜を

15 アルカリで洗浄することにより、未露光部分を溶解、除去して、ネガ型のパターンを形成させるものである。

20

このような酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂とアミノ樹脂との組合せからなる化学増幅型のネガ型レジストは、i線やKrFエキシマレーザー光（248nm波長光）を光源とするプロセスには十分使用しうるが、近年の半導体素子の高集積化に対応すべく開発されたArFエキシマレーザー光（193nm波長光）を用いたリソグラフィー用のレジスト（ArF用ネガ型レジスト）としては、必ずしも満足しうるものではなかった。

25

そこで、ArF用ネガ型レジストについては、これまで、例えば、5-メチレン-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプタンとマレイン酸との共重合体であって、マレイン酸部分の片方のカルボキシル基をエステル化したものをベースポリマーとし、これに脂肪族環状多価アルコールからなる架橋剤と酸発生剤を配合したArF用ネガ型レジスト（例えば、非特許文献1（ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー（J. Photopolym. Sci. Tech.），第10巻，第4号，第579～584ページ（1997年））など）が提案されており、同様に、エポキシ基含有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとカルボキシル基含有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとの共重合体をベースポリマーとし、これに上記と同様な架橋剤と酸発生剤を配合したArF用ネガ型レジスト（例えば、非特許文献2（ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー（J. Photopolym. Sci. Tech.），第11巻，第3号，第507～512ページ（1998年））など）や、ヒドロキシル基含有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとカルボキシル基含有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとの共重合体をベースポリマーとし、これに上記と同様な架橋剤と酸発生剤を配合したArF用ネガ型レジスト（例えば、非特許文献3（SPIE Advances in Resist Technology and Processing XIV，第3333巻，第417～424ページ（1998年））など）が、提案されている。

これらのArF用ネガ型レジストの主な特徴は、ベースポリマーのArFエキシマレーザー光（193nm波長光）に対する透明性を高めるとともに、該ベースポリマーをアルカリ可溶性とするために、カルボキシル基含有橋架け型脂環式炭化水素基をポリマー中に導入した点と、架橋を行わせるために、エポキシ基やアルコール性水酸基を樹脂中に導入した点とにある。

しかしながら、このような組成のネガ型レジストにおいては、ArFエキシマレーザー光により酸の存在下に架橋剤とベースポリマーとのエステルまたはエー

テル結合の結果、ネガ型のパターンを形成しうるものの、露光部分で未架橋のカルボキシル基やアルコール性水酸基が残存するため、これらがアルカリ現像時に膨潤し、それによってレジストパターン形状が丸みを帯びたものとなるという欠点がある。

- 5       これに対し、(A) 光の照射を受けて酸を発生する化合物と、(B) 酸によりアルカリ不溶性になる樹脂とを含有するアルカリ現像可能なネガ型レジスト組成物であって、(B) 成分が、(a)  $\alpha$ -(ヒドロキシアルキル) アクリル酸および  $\alpha$ -(ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーと、(b) 他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーとの共重合体（以下、「第一世代共重合体」という。）であることを特徴としたネガ型レジスト組成物が、提案されている（例えば、特許文献2（特開2000-206694号公報）など）。
- 10

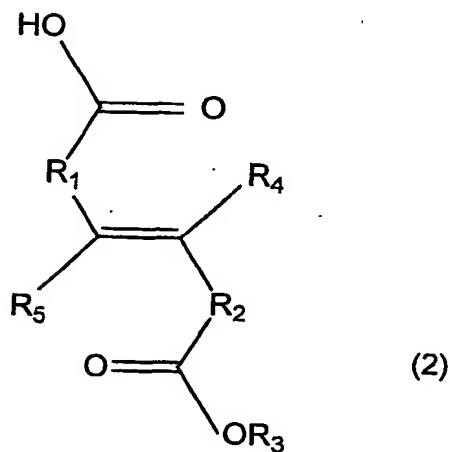
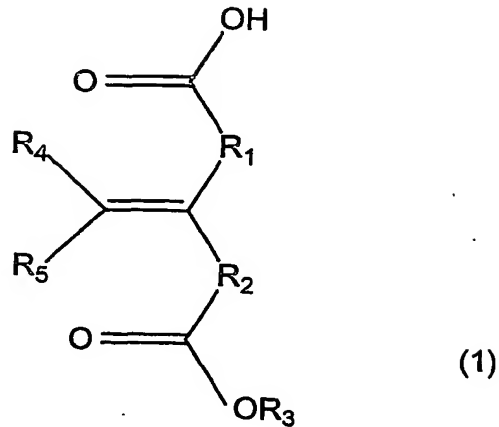
15    発明の開示

- しかしながら、前記第一世代共重合体は、ドライエッチング耐性に欠けるという問題点があり、さらに、得られたレジストのパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）で評価する際、電子線によりパターンの収縮が引き起こされ、パターンの正確な評価ができないという問題点があった。特に、得られたパターンの正確な評価ができないということは、データの信頼性を疑わせ、ひいては商品等の信頼性をも疑わせるものとなるため、大きな問題となっていた。
- 20

- 本発明は、かかる従来の事情に鑑みてなされたもので、アルカリ現像液に対する溶解性を維持しつつ、耐ドライエッチング性および走査型電子顕微鏡（SEM）の走査電子線に対する耐性（以下、SEM耐性と記す）を向上させたネガ型レジスト組成物、および該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。
- 25

前記課題を解決するために、本発明にかかるネガ型レジスト組成物は、下記一

般式 (1) および (2) :



(式中、 $R_1$  および  $R_2$  は炭素数 0 ～ 8 のアルキル鎖を表し、 $R_3$  は少なくとも 2  
 5 以上の脂環式構造を有する置換基を表し、 $R_4$  および  $R_5$  は水素原子、または炭素  
 数 1 ～ 8 のアルキル基を表す。) で表されるジカルボン酸モノエステル化合物の  
 いずれか一種をモノマー成分として有する重合体と、光の照射を受けて酸を発生  
 する酸発生剤とを含有することを特徴とする。

また、本発明にかかるレジストパターン形成方法は、基板上に前記構成のネガ  
 10 型レジスト組成物を用いてフォトレジスト膜を形成するフォトレジスト膜形成工  
 程と、前記フォトレジスト膜に露光および現像処理を施して、前記基板上に所定  
 のレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、を有することを特  
 徴とする。

本発明によれば、ドライエッチング耐性および走査型電子顕微鏡（SEM）による電子線への耐性（SEM耐性）の向上が認められるとともにアルカリ現像液に対する溶解性をも維持することができるため、良好なレジストパターンを得ることができる。また、樹脂が膨潤しないため、形状の良いパターンを得ることができる。さらに、基板への密着性も向上する。

#### 発明を実施するための最良の形態

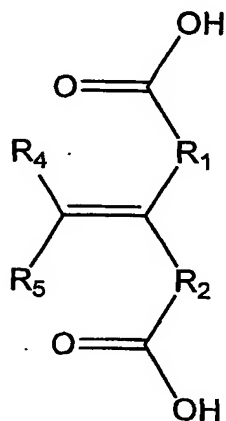
本発明にかかるネガ型レジスト組成物は、前述のように、前記一般式（1）および（2）で表されるジカルボン酸モノエステル化合物のいずれか一種をモノマー成分として有する重合体と、光の照射を受けて酸を発生する酸発生剤とを含有することを特徴とする。

本発明において、「少なくとも2以上の脂環式構造を有する」とは、置換基内に独立した脂環式構造を2以上有しても良く、縮合環、スピロ環の形で有しても良いことを意味する。縮合環の炭素密度が大きいことにより、得られる重合体の耐エッチング性の向上等が認められる点で好ましい。このような少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基として、具体的には、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン、イソボルニル、ノルボルネン、アダマンタンアルコール、ノルボルネンラクトンあるいはこれらの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。本発明のジカルボン酸モノエステル化合物としては、フマル酸モノエステル、イタコン酸モノエステルが、特に好ましい。具体的には、例えばフマル酸モノアダマンチル、フマル酸モノメチルアダマンチル、フマル酸モノエチルアダマンチル、フマル酸モノイソボルニル、フマル酸モノノルボルニル、フマル酸ジシクロペンテニル、フマル酸ジシクロペンタニル、イタコン酸モノアダマンチル、イタコン酸モノメチルアダマンチル、イタコン酸モノエチルアダマンチル、イタコン酸モノイソボルニル、イタコン酸モノノルボルニル、イタコン酸ジシクロペンテニル、イタコン酸ジシクロペンタニル等を挙げることができる。

本発明におけるベースポリマーの構成モノマーとして最適なジカルボン酸モノ  
 エステル化合物は、前述のように、一般式（１）または（２）で表されるが、こ  
 の式中の $R_1$ および $R_2$ で示される炭素数０～８のアルキル鎖としては、例えば、  
 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-(\text{C}$   
 5  $\text{H}_2)_8-$ 等を挙げることができる。

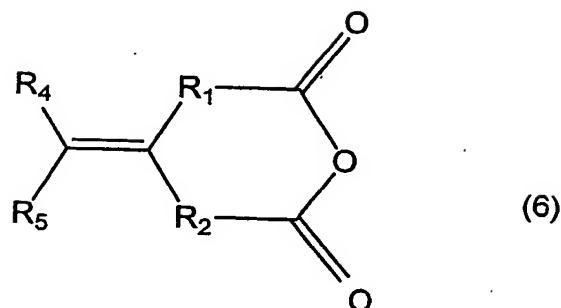
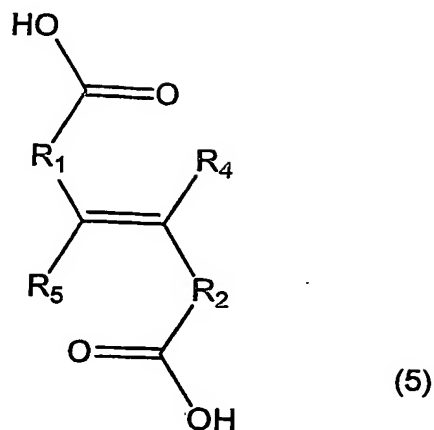
前記ジカルボン酸モノエステル化合物は、例えば、下記の本発明のジカルボン  
 酸モノエステル化合物の製造方法により、収率よく製造できる。

すなわち、前記一般式（１）および（２）で表されるジカルボン酸モノエス  
 テル化合物は、下記一般式（４）、（５）または（６）で表されるジカルボン酸お  
 10 よび／またはその無水物と、アルコールとを反応させることによって得ることが  
 できる。これら式中、 $R_1$ および $R_2$ は炭素数０～８のアルキル基を表し、 $R_4$ お  
 よび $R_5$ は水素原子、または炭素数１～８のアルキル基を表す。



(4)





前記一般式(4)、(5)または(6)で表されるジカルボン酸および／またはその無水物としては、例えば、フマル酸、イタコン酸、イタコン酸無水物、メ  
 5 サコン酸、グルタコン酸、トラウマチン酸等を挙げることができるが、無水イタコン酸が、反応性が高い点から最も好ましい。

また、前記アルコールとしては、例えば、ボルネオール、ノルボルネオール、  
 1-アダマンタノール、2-アダマンタノール、アダマンタン-1, 3-ジオール、  
 2-メチル-2-アダマンタノール、トリシクロデカノール、ジシクロペン  
 10 テニルオキシエタノール等を挙げることができる。

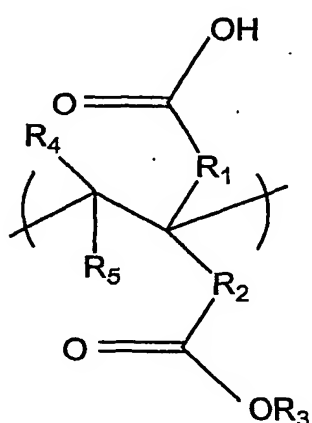
前記ジカルボン酸および／またはジカルボン酸無水物に対するアルコールの添加量は、ジカルボン酸および／またはジカルボン酸無水物100重量部に対し4  
 0～300重量部であることが好ましい。

上記ジカルボン酸および／またはジカルボン酸無水物とアルコールとを用いた  
 15 エステル化反応を行う際の反応条件は、特に限定されるものではないが、30～

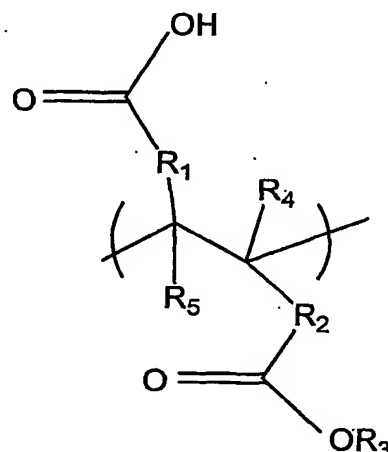
140℃の温度条件で行うことが好ましい。

その他、反応には、溶媒などを適宜用いてもよい。

本発明にかかる重合体の一例としては、下記一般式(7)または(8)で示される構造単位が挙げられる。このジカルボン酸モノエステル構造単位を有する重合体は、特に限定されるものではないが、これら式中、 $R_1$ および $R_2$ は炭素数0  
5 ~8のアルキル鎖を表し、 $R_3$ は少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基であり、 $R_4$ および $R_5$ は水素原子、または炭素数1~8のアルキル基である。



(7)



(8)

特に前記ジカルボン酸モノエステル構造単位を有する重合体としては、 $R_3$ で  
10 示される基が炭素数4~30の脂環式構造を有する置換基、さらには好ましくは炭素数8~20の脂環式構造を有する置換基である重合体が有用である。

本発明にかかるジカルボン酸モノエステル構造単位を有する重合体は、前記一般式(1)および(2)で表わされるジカルボン酸モノエステル化合物を単独で  
15 重合させるか、あるいは、前記ジカルボン酸モノエステル化合物と共重合可能な他のモノマーとを共重合させることにより、容易に製造される。

前記ジカルボン酸モノエステル化合物と共重合可能なモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸およびそのエステル類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、  
4-ヒドロキシスチレン、4-tert-ブトキシスチレン等のスチレン系化合物；(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキルアクリル酸およびその  
20 エステル類、5-ノルボルネン-2-カルボン酸およびそのエステル類、無水-

5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸およびそのエステル、5-ノルボルネン-2-メタノール、無水マレイン酸およびそのエステル類、マレイミド類等が挙げられる。

中でも好ましく用いられるのは、前記一般式(3)で表される $\alpha$ -ヒドロキシアルキルアクリル酸およびそのエステル類である。

前記一般式(3)中の $R_6$ としては、炭素数1~8のアルキル基、もしくは多環式環状炭化水素基が挙げられる。

このような置換基の中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基などの低級アルキル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基などが好ましい置換基として挙げられる。エステル部分のアルキル基が多環式環状炭化水素基のものは、耐ドライエッチング性を高めるのに有効である。これらのアルキル基の中で、特にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基の場合、エステルを形成するアルコール成分として、安価で容易に入手しうるものが用いられるので好ましい。

前記一般式(3)中の $R_7$ としては、炭素数1~8のアルキル基であることが好ましく、さらにはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基が好ましい。特にエステル形成しやすさからエチル基やメチル基が好ましい。

前記ジカルボン酸モノエステル構造単位を有する重合体あるいは共重合体の製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化剤や、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等のアゾ化合物などの重合開始剤を用いる重合方法等を採用することができる。

本発明にかかるジカルボン酸モノエステル構造単位を有する共重合体の使用量

や種類、すなわち、ジカルボン酸モノエステル化合物と共重合体との構造単位の比率は、特に限定されるものではない。

本発明のジカルボン酸モノエステル構造単位を有する重合体の重合度は、重量平均分子量が1500～100000の範囲内となるような重合度が好ましく、  
5 2000～50000の範囲がより好ましく、2000～30000がさらに好ましい。この範囲内でも重量平均分子量を2000～4000の範囲にすると、ポリマー鎖が適当な短さとなり、架橋が均一となってオーバー露光時や解像限界部でのパターン膨潤によるマイクロブリッジ等の発生を低減することができ、解像性、矩形性も良好であることから、特に好ましい。重量平均分子量2000～  
10 10000のジカルボン酸モノエステル構造単位を有する重合体は、通常のラジカル重合により容易に得られるとともに、取り扱い易いので有用である。なお、上記の重合反応は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。分子量の制御は、重合時におけるモノマー濃度、開始剤濃度、連鎖移動剤濃度の調整等によって行なうことができる。

15 本発明のネガ型レジスト組成物は、少なくとも前記重合体と酸発生剤とを含有する。「酸発生剤」とは、放射線の照射により酸を発生する化合物のことをいう。酸発生剤は、従来化学増幅型のネガ型ホトレジストにおいて使用されている公知の酸発生剤の中から適宜選択して用いることができる。特に、アルキルまたはハロゲン置換アルキルスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩が好適である。このオニウム塩のカチオンとしては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの低級アルキル基や、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基などで置換されていてもよいフェニルヨードニウムやスルホニウムなどやジメチル（4-ヒドロキシナフチル）スルホニウムが好ましく挙げられる。

25 一方、アニオンは、炭素数1～10程度のアシル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましく、そして、炭素鎖が長くなるほど、またフッ素化率（アルキル基中のフッ素原子の

割合) が小さくなるほど、スルホン酸としての強度が落ちることから、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましい。

このようなオニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタン  
5   メタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-  
ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノ  
ナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメ  
タンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェ  
ニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブ  
10   タンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフル  
オロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられ  
る。本発明においては、酸発生剤は 1 種を用いてもよいし、2 種以上を組み合わ  
せて用いてもよい。

本発明のネガ型レジスト組成物は、いっそう架橋密度を向上させ、レジストパ  
15   ターンの形状や解像性や耐ドライエッチング性を向上させる目的で、所望により、  
架橋剤を含有させてもよい。

この架橋剤としては特に制限はなく、従来化学増幅型のネガ型レジストにおい  
て使用されている公知の架橋剤の中から、任意のものを適宜選択して用いること  
ができる。この架橋剤の例としては、2, 3-ジヒドロキシ-5-ヒドロキシメ  
20   チルノルボルナン、2-ヒドロキシ-5, 6-ビス(ヒドロキシメチル)ノルボ  
ルナン、シクロヘキサンジメタノール、3, 4, 8 (または 9) -トリヒドロキ  
シトリシクロデカン、2-メチル-2-アダマンタノール、1, 4-ジオキサン  
-2, 3-ジオール、1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどのヒドロ  
キシル基またはヒドロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪族環状炭化  
25   水素またはその含酸素誘導体、及びメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナ  
ミン、尿素、エチレン尿素、グリコールウリルなどのアミノ基含有化合物にホル  
ムアルデヒドまたはホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、該アミノ基

の水素原子をヒドロキシメチル基または低級アルコキシメチル基で置換した化合物、具体的にはヘキサメトキシメチルメラミン、ビスメトキシメチル尿素、ビスメトキシメチルビスメトキシエチレン尿素、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラプトキシメチルグリコールウリルなどを挙げるができるが、特に好ましいのはテトラプトキシメチルグリコールウリルである。本発明において、架橋剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明組成物は、その使用に当たっては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールまたはジプロピレングリコールモノアセテート、あるいはそれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶剤などを挙げるができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。さらに、上記各種溶剤は水と混合溶媒として用いてもよい。

本発明のネガ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加物、例えば、レジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

本発明のネガ型レジスト組成物の使用方法としては従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウェーハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、

乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光などを所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いで、これを現像液、例えば、0.01～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

本発明のネガ型レジスト組成物が適用される基板としては特に制限はなく、従来ネガ型レジストが適用されている各種基板、例えばシリコンウエーハ、有機系または無機系の反射防止膜が設けられたシリコンウエーハ、ガラス基板などのいずれでもよい。

## 実施例

以下、本発明の実施例を説明する。以下の実施例は、本発明を好適に説明する例示にすぎず、本発明をなんら限定するものではない。

### (実施例1)

本発明のジカルボン酸モノエステル化合物の具体例としてイタコン酸モノイソボルニルを、以下のようにして、合成した。

#### (i) イタコン酸無水物とボルネオールとの反応

イタコン酸無水物200.0g(1.78モル)、ボルネオール183.6g(1.19モル)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100.0g、p-メトキシフェノール0.02gを反応容器に仕込み、90℃で加熱攪拌した。反応中はエアバブリングを行い、窒息状態でモノマーが重合することを避けた。反応は電位差滴定装置による酸価測定で追跡し、酸価がほとんど変化しなくなった時点で反応終了とした。

#### (ii) 分液精製

上記で得られた反応液に、反応液/n-ヘキサン/水=1/2/1の割合(重量比)で分液溶媒を加えて有機層と水層に分液し、有機層を同量の純水で9回洗浄した。途中、エマルションを形成し分液が困難になった場合には、硫酸ナトリ

ウムを少量添加し操作を続行した。

水洗後の有機層に、イタコン酸モノイソボルニルをナトリウム塩に変えて水層に移動させるため有機層／NaOH水溶液（4.1%）＝1.2／1.1（重量比）となるようにアルカリを加えた。添加した水酸化ナトリウムの量は、水洗後  
5 5の有機層中のイタコン酸モノイソボルニル量をガスクロマトグラフィーの分析により測定し、そのモル数の1.1倍量とした。

その後、ボルネオールを除去するために水層／n-ヘキサン＝3／1（重量比）の割合でn-ヘキサンを加え、水層を洗浄した。この操作を6回繰り返した。

次に、水層に水層／9.6% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液／n-ヘキサン＝3／1／1.4  
10（重量比）となるように酸を加え、イタコン酸モノイソボルニルナトリウム塩をイタコン酸モノイソボルニルに戻して有機層に移した。添加したH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の量は前段階で加えたNaOHのモル数の1.1倍量とした。

その後、残存塩を除くために有機層／水＝1.8／1（重量比）の割合で純水を加え、有機層を3回水洗した。

15 最終有機層にNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を添加し1～2時間程度乾燥させた後、エバポレーターによる減圧留去と約40℃でのエアバブリングにより溶媒のn-ヘキサンを除去した。

このようにして得られた反応物は、<sup>1</sup>H-NMR及び<sup>13</sup>C-NMRにより、目的のイタコン酸モノイソボルニルエステルであることを確認した。また、収量は、  
20 合計200gであり、収率は、合成反応・精製操作、全体を通して、63%であった。さらに、ガスクロマトグラフィーにより残存ボルネオールを測定したところ、6.0%であった。

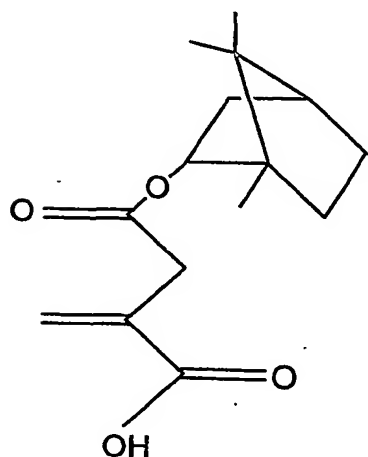
#### （実施例2）

次に、上記実施例1で得たイタコン酸モノイソボルニルエステルを用いてジカルボン酸モノエステル構造単位を有する共重合体を合成した例を示す。  
25

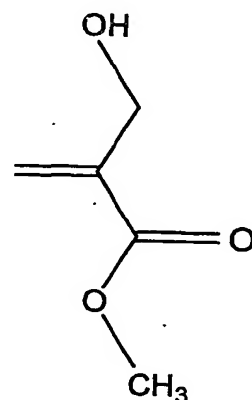
下記一般式（10）で表される α-（ヒドロキシメチル）アクリル酸メチル10.4g（90.3mmol）と、下記一般式（11）で表される α-（ヒドロキ



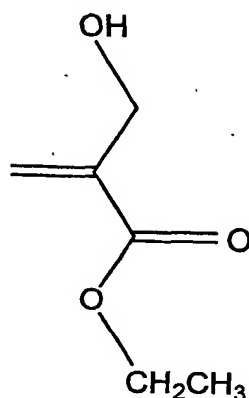
シメチル) アクリル酸エチル 11.7 g (90.3 mモル) と、重合開始剤であるアゾビスイソブチロラクトニトリル 1.4 g とを THF (テトラヒドロフラン) 400 mL に溶解した溶液に、下記一般式 (9) で表されるイタコン酸モノイソボルニル 12.0 g (45.1 mモル) を少量ずつ滴下していった。



(9)



(10)



(11)

5

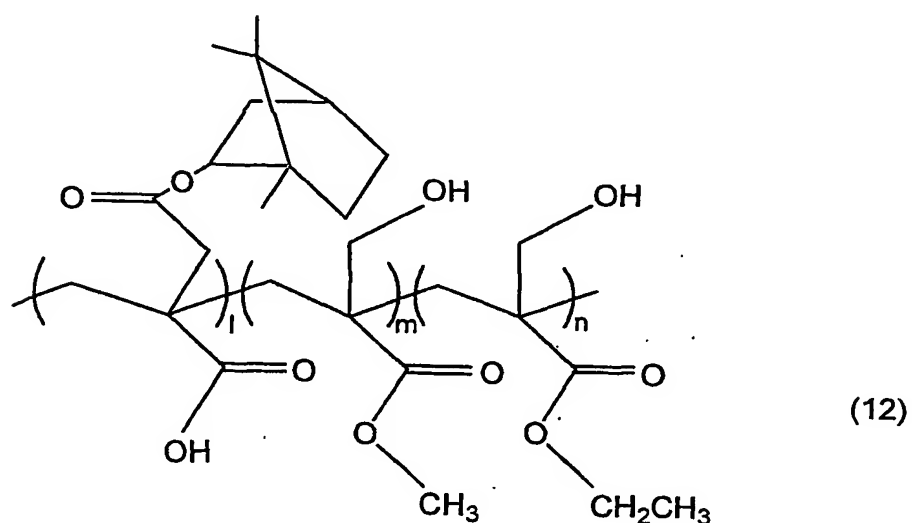
この溶液に対して窒素バブリングを約 10 分間行い、70℃のウォーターバスを用いて加温しながら 4 時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。これを、50℃にて 30 分間減圧乾燥を行うことにより乾固した。さらに、これを THF に溶解し、ヘプタン 800 mL とイソプロピルアルコール 200 mL の混合溶媒を用いて、ろ過および減圧乾燥を行い、精製し固形樹脂を回収した。

10

得られた樹脂の GPC 測定におけるポリスチレン換算の質量平均分子量は約 700 であり、分散度は 1.78 であった。

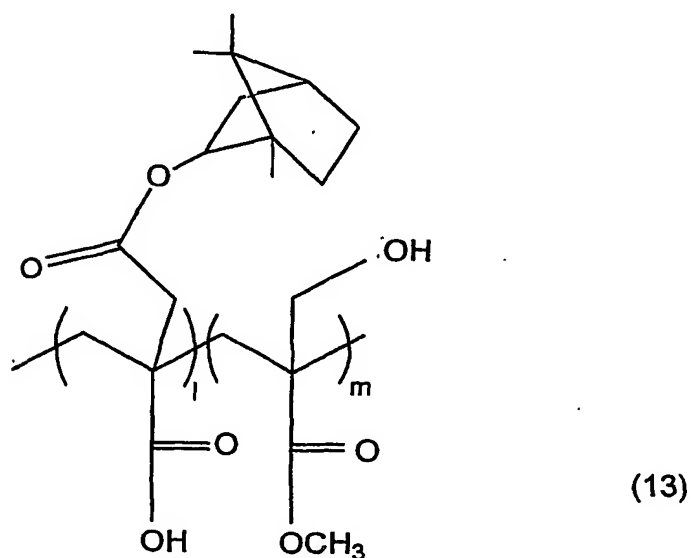
得られた樹脂は、<sup>1</sup>H-NMR および赤外線吸収分析により、下記一般式 (12) で表される目的のイタコン酸モノイソボルニルと、α-(ヒドロキシシメチル

）アクリル酸メチルと、 $\alpha$ -(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとの共重合体であることが確認された。重合比率 ( $1/m/n$ ) については、ガスクロマトグラフィーによるモノマー消費量測定によって  $1/2/4$  と求められた。



5 (実施例 3)

下記構造式 (13) で表される共重合体を以下のようにして調製した。



(式中、 $1/m = 30/70$ である。)

前記実施例 1 で得たイタコン酸モノイソボルニル 6.0 g (22.6 mmol) と、 $\alpha$ -(ヒドロキシメチル) アクリル酸メチル 6.1 g (52.6 mmol) を

重合開始剤であるアゾビスイソブチロラクトニトリル0.5gとをTHF（テトラヒドロフラン）150mLに溶解した。

この溶液に対して窒素バブリングを約10分間行い、70℃のウォーターバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。これを、50℃にて30分間減圧乾燥を行うことにより乾固した。さらに、これをTHFに溶解し、ヘプタン820mLとイソプロピルアルコール180mLの混合溶媒を用いて、ろ過および減圧乾燥を行い、精製し結晶を回収した。

得られた樹脂のGPC測定におけるポリスチレン換算の質量平均分子量は約3000であり、分散度は1.78であった。

10 上述のようにして得られた前記構造式（13）で示される共重合体をベースポリマーとし、このベースポリマー0.5g、トリフェニルスルホニルパーフルオロブタンスルホネート0.005g、テトラブトキシメチル化グリコールウリル0.05g、トリエタノールアミン0.0005gとを、プロピレングリコールモノメチルエーテル10gに溶解して、レジスト組成物を得た。

15 上述のようにして得られたレジスト組成物を用いてレジストパターンの形成を行なった。具体的には、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名、Shipley社製）をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。前記レジスト組成物をスピナーを用いて反  
20 射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間プレバークして乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚300nmのレジスト膜を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302inline（ニコン社製、NA（開口数）/ $\sigma$ =0.6/0.75 annular）により、ArFエキシマレーザー（波長193nm）を用いて、パターン光を照射（露光）した。

次いで、100℃、60秒間の条件でPEB処理した。現像処理は、2.38%テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル処理することによっ

て行なった。その後、100℃で60秒間ポストベークを行なった。

レジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察した結果、膨潤のない良好な160nmラインアンドスペース（L/S）のレジストパターンが得られ、エッチング耐性も高かった。この時にSEMの走査電子線の照射によってレジストパターンに膜減り等による収縮は観察されなかった。さらに、レジストパターンの基板への密着性も十分であった。

（実施例4）

前記実施例3において、前記構造式（13）で示される重合体の $1/m=40/60$ にする（ただし、各モノマーの仕込み量は、イタコン酸モノイソボルニル8.2g（30.8mmol）と、 $\alpha$ -（ヒドロキシメチル）アクリル酸メチル5.4g（46.6mmol）である。また、得られた樹脂のGPC測定におけるポリスチレン換算の質量平均分子量は約2700であり、分散度は1.63であった。）とともに、レジストパターンの寸法を140nmL/Sにしたこと以外、実施例3と同様にして、レジストパターンを形成した。

その結果、実用上、問題とならない程度の収縮があったものの、おおむね良好なレジストパターンが形成された。また、SEM観察による電子線の印加によっても、問題となるような収縮は発生しなかった。

（実施例5）

前記実施例2で得られた重合体をベースポリマーとし、このベースポリマー0.5g、トリフェニルスルホニルパーフルオロブタンスルホネート0.005g、テトラブトキシメチル化グリコールウリル0.05g、トリエタノールアミン0.0005gとを、プロピレングリコールモノメチルエーテル10g溶解して、レジスト組成物を得た。

上述のようにして得られたレジスト組成物を用いてレジストパターンの形成を行なった。具体的には、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名、Shipley社製）をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nm

mの有機系反射防止膜を形成した。前記レジスト組成物をスピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間プレバークして乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚300nmのレジスト膜を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302 inline (ニ  
5 コン社製、NA (開口数) /  $\sigma$  = 0.6 / 0.75 annular) により、  
ArFエキシマレーザー (波長193nm) を用いて、パターン光を照射 (露光)  
した。

次いで、100℃、60秒間の条件でPEB処理した。現像処理は、2.38  
%テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル処理することによっ  
10 て行なった。その後、100℃で60秒間ポストバークを行なった。

レジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した結果、膨潤のない良好な150nmL/Sのレジストパターンが得られ、エッチング耐性も高かった。この時にSEMの走査電子線の照射によってレジストパターンに膜減り等による収縮は観察されなかった。さらに、レジストパターンの基板への密着性も  
15 十分であった。

#### (実施例6)

前記実施例3において、レジストパターンの寸法を120nmL/Sにしたこと以外、前記実施例5と同様にして、レジストパターンを形成した。

その結果、実用上、問題とならない程度の収縮があったものの、おおむね良好  
20 なレジストパターンが形成された。また、SEM観察による電子線の印加によっても、問題となるような収縮は発生しなかった。

#### (実施例7)

実施例2で得られた、上記一般式(12)で表されるジカルボン酸モノエステル構造単位を有する重合体をベースポリマーとし、このベースポリマー10g、  
25 トリフェニルスルホニルパーフルオロブタンスルホネート0.1g、テトラブトキシメチル化グリコールウリル1g、トリエタノールアミン0.01gとを、プロピレングリコールモノメチルエーテル180gに溶解して、レジスト組成物を

得た。

上述のようにして得られたレジスト組成物を用いてレジストパターン（220  
ピッチ、130nmライン／90nmスペース）の形成を行なった。具体的には、  
まず、有機系反射防止膜組成物「AR-40」（商品名、Shipley社製）  
5 をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215  
℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜  
を形成した。前記レジスト組成物をスピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、  
ホットプレート上で130℃、60秒間プレバークして乾燥させることにより、  
反射防止膜上に膜厚240nmのレジスト膜を形成した。

10 次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S306inline（ニ  
コン社製、NA（開口数）=0.78、 $\sigma=2/3$  annular）により、  
ArFエキシマレーザー（波長193nm）を用いて、パターン光を照射（露光  
）した。露光量は、25.0mJ/cm<sup>2</sup>であった。

次いで、130℃、60秒間の条件でPEB処理した。現像処理は、2.38  
15 %テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル処理することによっ  
て行なった。その後、100℃で60秒間ポストバークを行なった。

レジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察した結果、パターンの  
膨潤がなく、マイクロブリッジの減少が認められた。SEMの走査電子線の照  
射によってレジストパターンに膜減り等による収縮は観察されず、エッチング耐  
20 性も高かった。さらに、レジストパターンの基板への密着性も十分であった。ま  
た、未露光部分の現像液への溶解性も良好であった。

#### （実施例8）

次に、上記一般式（12）で表されるジカルボン酸モノエステル構造単位を有  
する重合体であって、重量平均分子量が約3300のものを合成した例を示す。

25 上記一般式（10）で表される  $\alpha$ -（ヒドロキシメチル）アクリル酸メチル3  
9.6gと、上記一般式（11）で表される  $\alpha$ -（ヒドロキシメチル）アクリル  
酸エチル45.0gと、重合開始剤であるアゾビスイソブチロラクトニトリル1.

4 g とを THF (テトラヒドロフラン) 400 mL に溶解した溶液に、上記一般式 (9) で表されるイタコン酸モノイソボルニル 32.9 g を少量ずつ滴下していった。

このようにして得られた溶液に対して窒素バブリングを約 10 分間行い、70 °C のウォーターバスを用いて加温しながら 4 時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。これを、50 °C にて 30 分間減圧乾燥を行うことにより乾固した。さらに、これを THF に溶解し、ヘプタン 800 mL とイソプロピルアルコール 200 mL の混合溶媒を用いて、ろ過および減圧乾燥を行い、精製し固形樹脂を回収した。

得られた樹脂の GPC 測定におけるポリスチレン換算の重量平均分子量は約 3300 であり、分散度は 1.90 であった。

得られた樹脂は、<sup>1</sup>H-NMR および赤外線吸収分析により、上記一般式 (11) で表される目的のイタコン酸モノイソボルニルと、 $\alpha$ -(ヒドロキシメチル) アクリル酸メチルと、 $\alpha$ -(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとの共重合体であることが確認された。重合比率 (1/m/n) は、ガスクロマトグラフィーによるモノマー消費量測定によって 12/44/44 と求められた。

#### (実施例 9)

前記実施例 8 で得られた、上記一般式 (12) で表されるジカルボン酸モノエステル重合体 (重量平均分子量: 約 3300) をベースポリマーとし、このベースポリマー 10 g、トリフェニルスルホンルパーフルオロブタンスルホネート 0.1 g、テトラブトキシメチル化グリコールウリル 1 g、トリエタノールアミン 0.01 g とを、プロピレングリコールモノメチルエーテル 180 g に溶解して、レジスト組成物を得た。

上述のようにして得られたレジスト組成物を用いてレジストパターン (220 ピッチ、130 nm ライン/90 nm スペース) の形成を行なった。具体的には、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-40」(商品名、Shipley 社製) をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で 215 °C、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 82 nm の有機系反射防止膜

を形成した。前記レジスト組成物をスピンナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で130℃、60秒間プレバークして乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚240nmのレジスト膜を形成した。

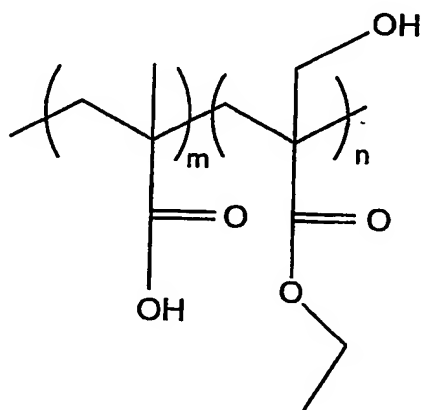
次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S306 inline (ニコン社製、NA (開口数) = 0.78、 $\sigma = 2/3$  annular) により、ArFエキシマレーザー (波長193nm) を用いて、パターン光を照射 (露光) した。露光量は、47.0mJ/cm<sup>2</sup>であった。

次いで、130℃、60秒間の条件でPEB処理した。現像処理は、2.38%テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル処理することによって行なった。その後、100℃で60秒間ポストバークを行なった。

レジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した結果、パターンの膨潤がなく、マイクロブリッジの減少が認められた。また、解像性および矩形性もよく、露光マージン等の基本性能も良好であった。

(比較例1)

下記構造式 (14) で表される2元共重合体を以下のようにして調製した。



(14)

(式中、 $m/n = 20/80$ である。)

メタクリル酸2.1g (24.4mmol) と、 $\alpha$ -(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチル16.5g (126.9mmol) を重合開始剤であるアゾビスイソブチロラクトニトリル1.0gとをTHF (テトラヒドロフラン) 300mLに



溶解した。

この溶液に対して窒素バブリングを約10分間行い、70℃のウォーターバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。これを、50℃にて30分間減圧乾燥を行うことにより乾固した。さらに、これをTHFに溶解し、ヘプタン850mLとイソプロピルアルコール150mLの混合溶媒を用いて、ろ過および減圧乾燥を行い、精製し結晶を回収した。

得られた樹脂のGPC測定におけるポリスチレン換算の重量平均分子量は約9700であり、分散度は1.76であった。

上述のようにして得られた構造式(14)で示される2元共重合体をベースポリマーとし、このベースポリマー0.5g、トリフェニルスルホニルパーフルオロブタンスルホネート0.05g、テトラブトキシメチル化グリコールウリル0.05g、4-フェニルピリジン0.03gとを、プロピレングリコールモノメチルエーテル5.5gに溶解して、レジスト組成物を得た。

上述のようにして得られたレジスト組成物を用いてレジストパターンの形成を行なった。

具体的には、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shipley社製)をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。

前記レジスト組成物をスピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間プレバークして乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚300nmのレジスト膜を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302inline(ニコン社製、NA(開口数)/ $\sigma$ =0.6/0.75 annular)により、ArFエキシマレーザー(波長193nm)を用いて、パターン光を照射(露光)した。

次いで、100℃、60秒間の条件でPEB処理した。現像処理は、2.38

%テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル処理することによって行なった。その後、100℃で60秒間ポストベークを行なった。

レジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した結果、160 nm L/Sのラインパターンは大きく膨潤しており、全く実用に供することのでき  
5 ない状態であることが確認された。なお、SEM耐性については、膨潤の程度があまりにも大きいので、確認できなかった。

#### 産業上の利用可能性

10 以上のように、本発明にかかる新規なネガ型レジスト組成物は、フォトリジスト膜材料に好適に利用し得る。

#### 参考文献：

特許文献1：特公平8-3635号公報

特許文献2：特開2000-206694号公報

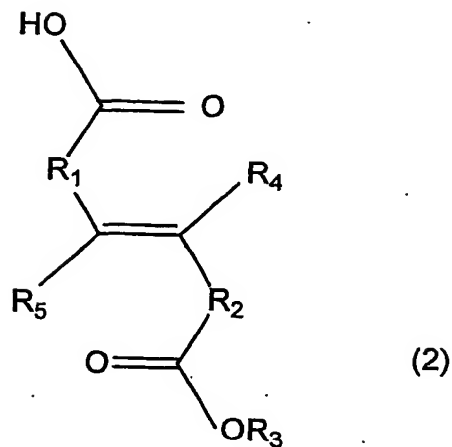
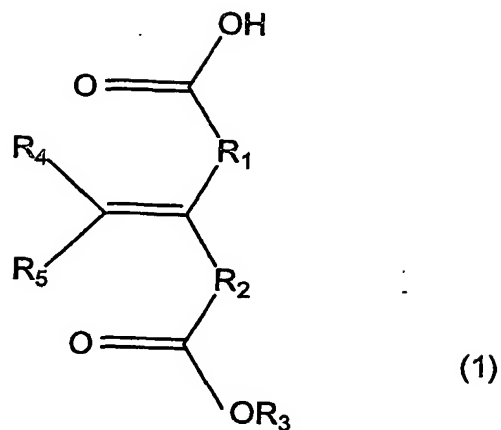
15 非特許文献1：ジャーナル・オブ・フोटポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (J. Photopolym. Sci. Tech.) , 第10巻, 第4号, 第579~584ページ (1997年)

非特許文献2：ジャーナル・オブ・フोटポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (J. Photopolym. Sci. Tech.) , 第11巻, 第3  
20 号, 第507~512ページ (1998年)

非特許文献3：SPIE Advances in Resist Technology and Processing XIV, 第3333巻, 第417~424ページ (1998年)

## 請 求 の 範 囲

1. 下記一般式 (1) および (2) :



5

(式中、 $R_1$ および $R_2$ は炭素数0～8のアルキル鎖を表し、 $R_3$ は少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基を表し、 $R_4$ および $R_5$ は水素原子、または炭素数1～8のアルキル基を表す。) で表されるジカルボン酸モノエステル化合物のいずれか一種をモノマー成分として有する重合体と、

10

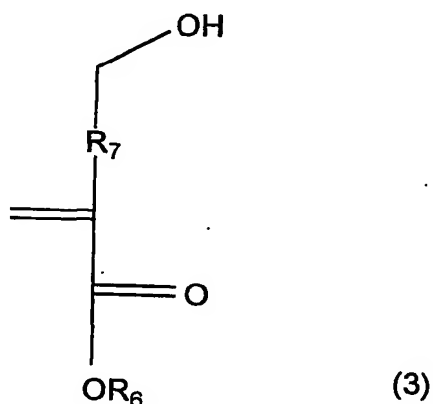
光の照射を受けて酸を発生する酸発生剤と、  
を含有するネガ型レジスト組成物。

2. 前記少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基が、アダマンタン、トリ

シクロデカン、テトラシクロデカン、イソボルニル、ノルボルネン、アダマンタンアルコール、ノルボルネンラクトンからなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載のネガ型レジスト組成物。

5 3. 前記重合体が、前記ジカルボン酸モノエステル化合物と、該化合物と共重合可能な他のモノマーとの共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のネガ型レジスト組成物。

10 4. 前記ジカルボン酸モノエステル化合物と共重合可能な他のモノマーが、下記一般式(3)：



(式中、 $R_6$ は炭素数1～8のアルキル基、もしくは多環式環状炭化水素基を表し、 $R_7$ は炭素数1～8のアルキル基を表す。)で表される少なくとも1種のモノマーである請求項3に記載のネガ型レジスト組成物。

15

5. 基板上に請求項1に記載のネガ型レジスト組成物を用いてフォトレジスト膜を形成するフォトレジスト膜形成工程と、

前記フォトレジスト膜に露光および現像処理を施して、前記基板上に所定のレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、

20 を有するレジストパターン形成方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004080

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/038, C08F220/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/038, C08F220/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-247513 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 11 September, 2001 (11.09.01), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2001-166474 A (JSR Corp.), 22 June, 2001 (22.06.01), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2000-284473 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 October, 2000 (13.10.00), Full text & US 6432615 B1	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 May, 2004 (27.05.04)

Date of mailing of the international search report  
15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004080

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-250204 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 14 September, 2000 (14.09.00), Full text & US 6395453 B1	1-5
A	JP 2000-206694 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 28 July, 2000 (28.07.00), Full text & US 2001-49073 A1	1-5
A	JP 2000-75486 A (Siemens AG.), 14 March, 2000 (14.03.00), Full text & EP 957399 A2 & US 6063543 A1	1-5
A	JP 2000-56459 A (Fujitsu Ltd.), 25 February, 2000 (25.02.00), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2000-26548 A (Siemens AG.), 25 January, 2000 (25.01.00), Full text & EP 952166 A2 & US 6306990 B1	1-5

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> G03F7/038, C08F220/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> G03F7/038, C08F220/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-247513 A (三菱レイヨン株式会社) 2001.09.11, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2001-166474 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.06.22, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2000-284473 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.10.13, 全文 & US 6432615 B1	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.05.2004

国際調査報告の発送日

15.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦

2H

9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-250204 A (信越化学工業株式会社) 2000. 09. 14, 全文 & US 6395453 B1	1-5
A	JP 2000-206694 A (東京応化工業株式会社) 2000. 07. 28, 全文 & US 2001-49073 A1	1-5
A	JP 2000-75486 A (シーメンス アクチエンゲゼルシャフト) 2000. 03. 14, 全文 & EP 957399 A2 & US 6063543 A1	1-5
A	JP 2000-56459 A (富士通株式会社) 2000. 02. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2000-26548 A (シーメンス アクチエンゲゼルシャフト) 2000. 01. 25, 全文 & EP 952166 A2 & US 6306990 B1	1-5